

超支化聚磷酸酯阻燃剂对尼龙 6 的成炭促进作用^{*}

方科益¹ 李 娟^{1**} 柯晨皓¹ 朱琦良¹ 陶 慷¹ 严 庆¹ 王玉忠^{2**}

(¹中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波市高分子材料重点实验室 宁波 315201)

(²四川大学化学学院 环境友好高分子材料教育部工程研究中心 成都 610064)

摘 要 以三氯氧磷和双酚 A 为原料制备了具有超支化结构的聚磷酸酯阻燃剂 (HPPEA), 通过红外 (FTIR), 核磁 (¹H-NMR, ³¹P-NMR) 及热重分析表征了产物的结构和热稳定性. 将 HPPEA 与三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 进行复配, 通过熔融共混法制备阻燃尼龙 6, 通过氧指数法和垂直燃烧法测试了其阻燃性能, 采用热重分析 (TGA) 研究其热分解过程及成炭性能, 采用扫描电镜 (SEM) 观察了其炭层形貌, 通过旋转流变仪测试阻燃尼龙 6 的熔体黏度. 结果表明, HPPEA 与 MPP 对尼龙 6 起到了协同成炭的作用, 使尼龙 6 在空气中的热稳定性和成炭量高于氮气中, 在空气中 600℃ 高温下添加 30 wt% 复合阻燃剂的尼龙 6 成炭量可达 16.4 wt%, 氮气中为 13.6 wt%. 20 wt% 复合阻燃剂的加入即可使尼龙 6 氧指数由 21.1 提高到 27.3, 并且通过 UL-94 V-0 级. 对降解动力学、炭层形貌和流变行为研究表明 HPPEA 的添加促进了尼龙 6 在降解过程中的交联成炭, 提高了炭层致密性, 阻碍了热和可燃气体传递, 因而提高了阻燃性能.

关键词 超支化, 聚磷酸双酚 A 酯, 阻燃剂, 尼龙 6, 成炭

膨胀型阻燃剂具有无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体等优点, 是当前应用最为广泛的环保型阻燃剂体系之一. 膨胀型阻燃剂以磷、氮为主要活性组分, 一般由 3 部分组成, 即碳源、酸源及气源. “三源”的有效协同才能获得比较优异的效果^[1]. 膨胀型阻燃剂主要是通过凝聚相阻燃发挥作用的, 其中成炭的效率和质量是阻燃的关键. 近年来, 膨胀型阻燃剂体系的研究主要集中于开发新型碳源和提高阻燃剂效率等方面^[2-6]. Wang 等^[7,8] 设计合成了长链和液晶结构的阻燃剂应用于 PET 中, 提高了其成炭性能, 并对材料有抗熔滴作用, 使其达到 UL-94 V-0 级. 超支化聚合物是一种不同于长链结构的大分子, 一般含有丰富的端基, 易诱发交联促进成炭, 从而达到良好的阻燃效果. 最近, Shi^[9-11] 等合成了几种含磷超支化大分子用作环氧树脂的光固化剂兼阻燃剂, 使其氧指数从 23 提高到了 31. 但是将超支化含磷阻燃剂应用于热塑性树脂, 尚鲜见报道.

尼龙 6 (PA6) 是应用最为广泛的工程塑料之一, 如何获得环保高效的阻燃剂体系一直以来是人们追求的一个目标. 许多文献报道了不同阻燃剂在尼龙 6 中的协同成炭及阻燃效果^[12-14]. 考虑

到尼龙 6 的结构特点和分解特性, 本文将超支化聚磷酸双酚 A 酯 (HPPEA) 引入尼龙 6 中, 期望其能够在较高温度下与氨基、羧基、羟基等基团反应, 促进交联成炭, 从而获得良好的阻燃效果. 另外, 为避免小分子阻燃剂与基体相容性差、易析出等缺点, 文中选用三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 与 HPPEA 复配, 通过熔融共混的方法制备阻燃尼龙 6. 通过热失重分析、氧指数、垂直燃烧、旋转流变、扫描电镜 (SEM) 等方法研究 HPPEA 对尼龙 6 在降解过程中的交联成炭的促进作用.

1 实验部分

1.1 主要原料

三氯化磷, 上海晶纯试剂有限公司, 分析纯, 减压蒸馏提纯. 双酚 A, 国药集团化学试剂有限公司, 甲苯重结晶, 在真空烘箱中 60℃, -0.1 MPa 下烘 12 h, 作除水处理. 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 减压蒸馏提纯, 0.4 nm 分子筛中保存备用. 无水氯化锌, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯, 在真空烘箱中 60℃, -0.1 MPa 下烘 12 h, 作除水处理. 乙醚, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, 直

^{*} 2009-12-29 收稿, 2010-03-28 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20804056) 和宁波市自然科学基金 (基金号 2009A610051) 资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: lijuan@nimte.ac.cn; yzwang@scu.edu.cn

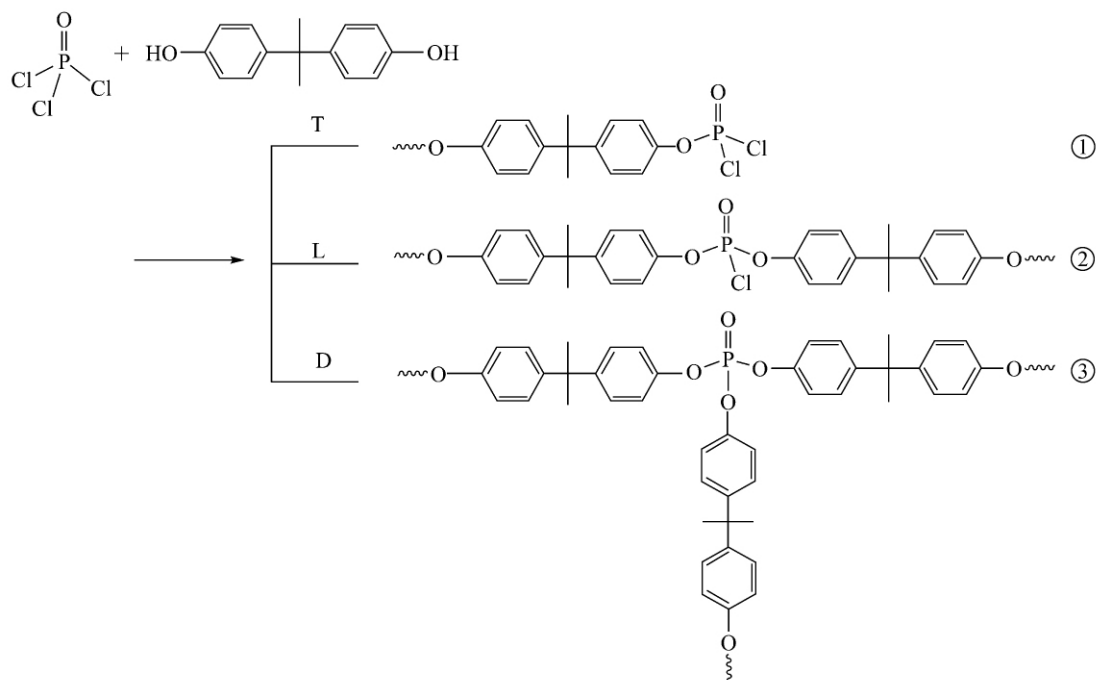
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09480

接使用. 三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP), 青岛海大化工有限公司. 尼龙 6, 日本东丽, CM1017.

1.2 HPPEA 的制备

在氮气保护下, 将 1.92 mL 氧氯化磷缓慢滴加到 50 mL NMP 中, 高速搅拌, 将 7.18 g 双酚 A 溶于 NMP, 缓慢滴加到反应体系内, 室温下反应 5 h, 然后升温至 100℃, 同时在反应体系中加入适量氯化锌, 反应 15 h, 停止搅拌, 冷却至室温, 用乙醚沉淀, 过滤, 水洗, 重复 2 次, 在 80℃ 下真空烘干, 制得 HPPEA.

产物结构如示意图 1 所示, 其中①②③分别



Scheme 1 Structure of hyperbranched polymer

1.3 阻燃 PA6 的制备

采用 MPP 作为大分子酸源及气源, 以 HPPEA:MPP 为 1:1 的比例, 根据表 1 所示配方在 Brabender 塑化仪中进行阻燃尼龙 6 的制备, 加工温度为 240℃, 转速 50 r/min, 熔融共混 8 min.

Table 1 The samples of FR-PA6

Samples	PA6 (wt%)	HPPEA (wt%)	MPP (wt%)
PA6-0	100	0	0
PA6-10	90	5	5
PA6-15	85	7.5	7.5
PA6-20	80	10	10
PA6-25	75	12.5	12.5
PA6-30	70	15	15
PA6-MPP	80	0	20

表示产物分子链中的端基、链式以及支化结构. 通过红外、核磁氢谱、磷谱等方法对 HPPEA 结构进行表征. FTIR (KBr): 1300 cm^{-1} 是 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1200, 1180 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (芳环) 的伸缩振动峰; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 1.53 ($-\text{CH}_3$), 6.62 ~ 7.22 (苯环氢), 8.57 ($-\text{OH}$); $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 6.2 (端结构 P, 1.0P), -11.6 (链式结构 P, 9.6P), -17.7 (支化结构 P, 5.0P), 根据磷谱积分面积以及支化度计算公式 $\text{DB} = (\text{D} + \text{T}) / (\text{D} + \text{L} + \text{T})$ 计算^[5], 该产物的支化度约为 51%.

1.4 表征与测试

红外测试使用 Nicolet 6700 型红外光谱仪测试, KBr 压片. $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{31}\text{P-NMR}$ 核磁测试使用 Bruker-400 核磁共振仪, 用 $\text{DMSO}-d_6$ 作为溶剂.

用 Perkin-Elmer Diamond TG/DTA 型热失重分析仪进行热重测试, 分别在氮气及空气气氛下实验, 10 K/min 升温, 温度范围 25 ~ 800℃.

用 M606 型氧指数测定仪 (青岛山纺仪器有限公司) 进行氧指数测试, 样品尺寸为 100.0 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3.0 mm, 测试标准根据 GB/T 2406-93.

用 AG5100B 型垂直燃烧仪 (珠海市安规测试设备有限公司) 进行垂直燃烧测试, 样品尺寸为 125.0 mm $\times$ 13.0 mm $\times$ 3.0 mm, 测试标准根据

UL 94 test ASTM D3801-1996. 用 TM-4000 型台式扫描电镜(日本 Hitachi 公司)进行炭层形貌测试,用 Physica MCR-301 型旋转流变仪(奥地利 Anton Paar)进行熔体黏度测试;温度扫描范围为 220 ~ 300℃,升温速度为 2 K/min,时间扫描采用温度为 240℃,频率均为 1 s⁻¹,应变范围 10%.

2 结果与讨论

2.1 HPPEA 的热性能

通过热失重分析研究 HPPEA 的热稳定性,图 1 为 HPPEA 在氮气及空气中的 TGA 及 DTG 曲线.由 TGA 曲线可以看出,空气中 HPPEA 的起始分解温度约 285℃,略低于氮气中.尼龙 6 的加工温度一般为 235 ~ 250℃,因此 HPPEA 能够满足加工要求.另外,氮气下,800℃ 残炭量为 34.6 wt%,说明 HPPEA 自身具有良好的成炭性能.

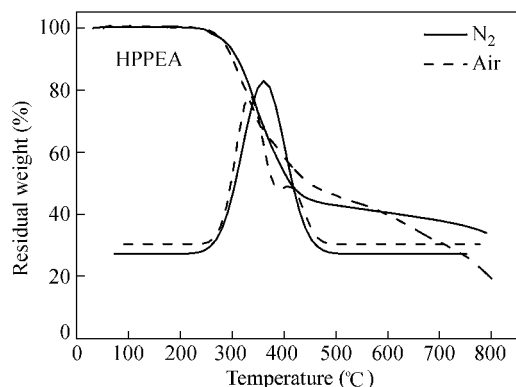


Fig. 1 TGA and DTG curves of HPPEA in N₂ and air

2.2 阻燃尼龙 6 的热分解行为

为弄清楚各组分在尼龙 6 分解过程中所发挥的作用,我们首先研究了在氮气环境下的阻燃剂体系的热降解过程与根据配方理论计算所得的降解过程的差别.图 2(a)与 2(b)分别为阻燃剂体系及阻燃尼龙 6 体系的 TGA 曲线.

从图 2(a)中可以发现,阻燃剂体系的降解过程中,实验曲线相对于理论计算曲线向左移,也即实际在较低温度下开始出现降解失重,并且在 550℃ 之前失重明显多于理论值,这说明,阻燃剂复配后,在升温过程中,相互间发生反应,脱除小分子,并催化促进了化学键的断裂.而当温度升高到 550℃ 以后,阻燃剂体系开始稳定,降解过程变缓,形成了稳定的炭层结构,而根据理论计算,此时的残炭量随温度上升而继续下降,当温度为 800℃ 时,理论计算最终残炭量为 32.3 wt%,而实

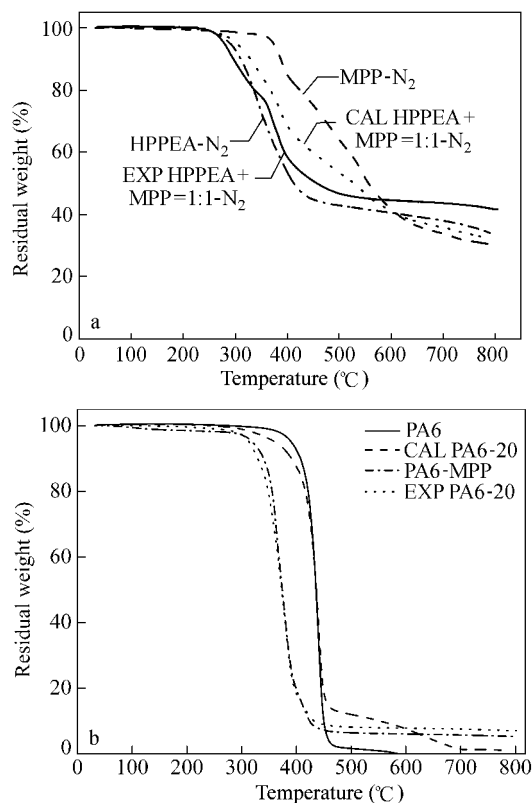


Fig. 2 TG curves of the flame retardant system (a) and the FR-PA6 system (b) in N₂

验值为 41.7 wt%,明显高于前者.

图 2(b)为阻燃尼龙实验值与理论值之间的比较,与上述结果相似,由于阻燃剂体系的添加,促使阻燃 PA6 提前降解,在 600℃ 之前,实验值曲线相对于理论值曲线先出现降解失重.在 500℃ 以后,PA6-20 体系的残炭量已经趋于稳定,而计算值曲线继续失重,并且 800℃ 最终的残炭量远低于实验值.而图 3(b)还显示了单添加 20 wt% MPP 的阻燃尼龙 6 的 TGA 曲线,其降解过程与 PA6-20 基本相似,但其最终的残炭量小于后者.结合图 2(a)的结果,我们认为,HPPEA 与 MPP 在阻燃尼龙 6 分解过程产生了协同效应,促进了稳定炭层的形成,提高了成炭质量.

图 3 为 HPPEA 与 MPP 质量比 1:1 时,阻燃剂含量不同的 PA6 在氮气和空气中的 TGA 图, $T_{1\text{ wt}\%}$ (1 wt% 热分解温度)及 600℃ 残炭量总结在表 2 中.首先研究阻燃尼龙 6 在氮气中的热分解行为,从图中可以看出所有添加了阻燃剂的样品,其 $T_{1\text{ wt}\%}$ 与纯尼龙 6 比有不同程度的降低.阻燃剂添加量越大, $T_{1\text{ wt}\%}$ 越低.这主要是由于该阻燃剂体系为磷酸酯及磷酸盐,在分解过程中阻燃剂体

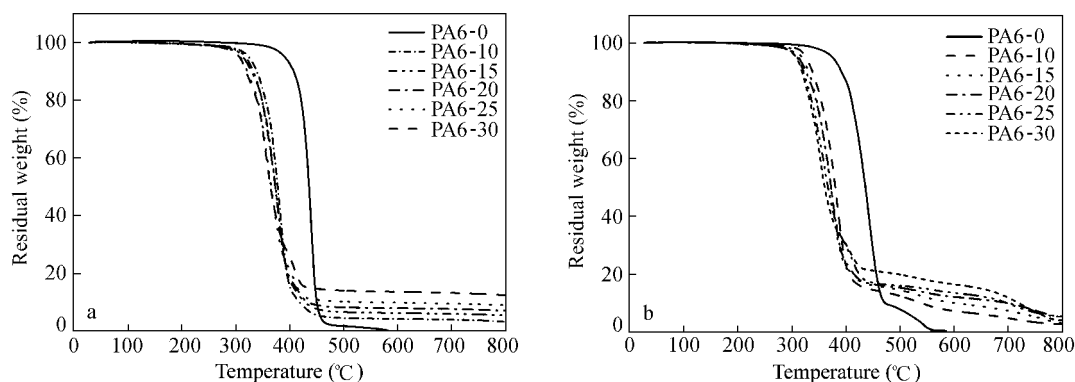


Fig. 3 TG curves of the FR-PA6 sample in (a) N_2 and (b) air

系产生的磷酸对于 PA6 的降解是一种催化剂^[6], 同时在升温过程中阻燃剂体系先于尼龙 6 开始分解, 并且 HPPEA 结构中含有热稳定性较差的 $O=P-O$ 键, 且磷元素含量越高初始热解温度就越低, 该键的断裂可使其分解产生磷酸及可发生酯化的多元醇, 起到类似与酸源的作用, 在稍高温度

下进行酯化从而促进交联成炭. 另外, 在氮气环境下, $600^{\circ}C$ 时纯尼龙 6 已经完全燃烧, 而随着阻燃剂含量的提高, 阻燃尼龙的成炭量逐渐上升, 阻燃剂添加量为 30 wt% 时, 成炭量达到 13.6 wt%, 而且炭层比较稳定.

Table 2 $T_{1\text{ wt}\%}$ and char residue at $600^{\circ}C$ of the FR-PA6 in N_2 and air

Samples	$T_{1\text{ wt}\%}$ in N_2 ($^{\circ}C$)	$T_{1\text{ wt}\%}$ in air ($^{\circ}C$)	Charred residue in N_2 at $600^{\circ}C$ (wt%)	Charred residue in air at $600^{\circ}C$ (wt%)
PA6-0	290.9	285.3	≈ 0	≈ 0
PA6-10	267.5	289.3	4.2	7.1
PA6-15	253.9	276.0	6.2	10.0
PA6-20	255.9	264.2	7.9	12.1
PA6-25	249.9	258.8	9.8	13.4
PA6-30	248.1	260.1	13.6	16.4
PA6-MPP	270.2	268.5	6.1	8.5

实际的燃烧往往是在空气环境中发生的, 因此我们在空气氛下用 TGA 研究材料的氧化降解过程. 图 3 (b) 为阻燃尼龙 6 在空气中的 TGA 曲线. 从图中可以发现, 包括纯尼龙 6 在内的所有样品都出现了两个台阶. 而且通常高分子材料在空气中的热稳定性比在氮气中差, 比较有意思的是, 在我们的研究体系中, 阻燃尼龙在空气中的热分解温度反而比氮气中有所提高, 如纯尼龙 6 空气中的 $T_{1\text{ wt}\%}$ 比氮气中降低了 $5^{\circ}C$, 单组分添加 20 wt% MPP 的尼龙 6 在空气中也略低于氮气环境中, 而复配阻燃剂含量 10 wt% 时, 空气中的 $T_{1\text{ wt}\%}$ 比氮气中提高了 $22^{\circ}C$. 因此我们推测, 超支化阻燃剂的多端基结构, 在空气中较高温度下能自身相互作用或与尼龙 6 的端基反应, 从而使初期热失重速度减缓. 随着 HPPEA 添加量的增加, 由于其先于尼龙 6 分解, 与促进反应或交联的作用刚好相反, 因此热分解温度提高幅度减小, 但总体上

还是有所提高. 另外所有阻燃样品第二个失重台阶在较低的温度下出现, 并且平台持续的时间比较长. 这说明阻燃剂的存在促进了炭层的形成, 并且炭层比较稳定, 因此在较高温度下能够保持较长的时间. 另外从表 2 中可以发现, 在 $600^{\circ}C$ 高温下的残炭量, 空气中要高于氮气中, 如阻燃剂添加量为 30 wt% 时, 空气中为 16.4 wt%, 氮气中为 13.6 wt%. 由此可见, HPPEA 不但促进分解初期形成交联结构, 而且促进高温下的局部成炭及炭层稳定, 从而提高了阻燃性能. 为进一步研究 HPPEA 对热分解过程的影响, 我们对阻燃尼龙的降解动力学进行分析.

2.3 降解动力学研究

PA6-0, PA6-10 及 PA6-25 在空气与氮气气氛下降解动力学的线性拟合如图 4 所示. 根据 Kissinger 模型计算的降解活化能可以发现, 纯尼龙 6 在氮气下为 170.7 kJ/mol , 在空气下为 142.8

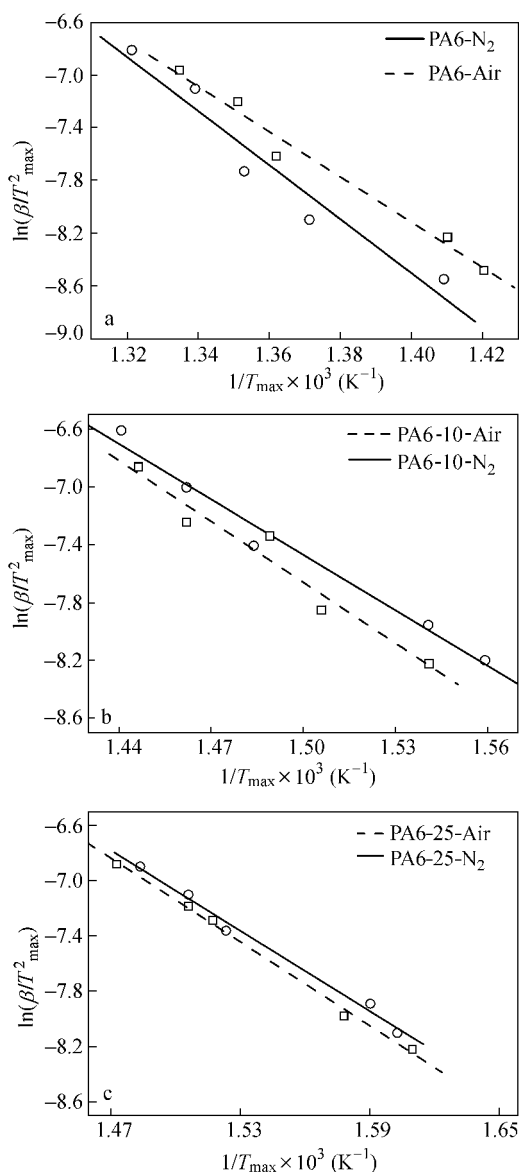


Fig. 4 Determination of activation energy by Kissinger method

kJ/mol. 而添加了 HPPEA/MPP 阻燃剂体系后,添加量为 10 wt% 时,氮气中降解活化能为 106.3 kJ/mol,而在空气中为 116.6 kJ/mol,这说明,添加超支化阻燃剂 HPPEA 后,空气中降解较氮气中变慢. 而当阻燃剂添加量加大后,由于阻燃剂体系的热解温度比尼龙 6 低,因此,降解活化能也在一定程度上降低,而空气中的降解活化能 82.2 kJ/mol 仍然比氮气中的 80.7 kJ/mol 略高,只是差距变小. 由此推测,在稍低温度 ($T_{1\text{ wt\%}}$ 之前) 下,超支化阻燃剂由于多端基的特点,在空气环境下,更易于引发局部交联,从而延缓了解析过程,与前面热失重过程的分析相一致. 为进一步研究空气环境下阻燃 PA6 受热过程的结构变化,我们通过旋转流变仪研究阻燃尼龙 6 的熔体黏度变化.

2.4 流变行为研究

图 5 分别为样品 PA6-0, PA6-MPP, PA6-10 以及 PA6-20 在空气中的流变温度扫描图,以及 240℃ 的时间扫描图. 温度扫描显示,PA6-0 以及 PA6-MPP 的初始黏度都较高,约为 270 Pa·s,并且 PA6-0 在 282℃ 开始出现轻度交联,黏度开始上升,PA6-MPP 在 276℃ 左右出现轻度交联,黏度略微上升. 而 PA6-10 和 PA6-20,其初始熔体黏度相对于以上样品有明显降低,分别为 37 Pa·s 和 11 Pa·s,并且出现明显的交联现象,交联点提前. 添加 10 wt% 的阻燃剂体系后,交联点出现在 268℃,并且黏度快速上升,而添加 20 wt% 的阻燃剂体系后,交联点进一步提前,这说明超支化结构的存在,促进了聚合物在该温度下发生比较强烈的交联作用. 由时间扫描发现,纯尼龙 6 及单加 MPP 样品在初期由于样品表面氧化而出现轻微的黏度上升,而在恒温过程中 50 min 内未出现明显交联现象. 而添加了 HPPEA 的两组样品,在恒温过程中,均出现了不同程度的交联现象,由储能模量及损耗模量曲线可以发现,根据其物理意义,两线相交点为凝胶点,因此,PA6-10 及 PA6-20 分

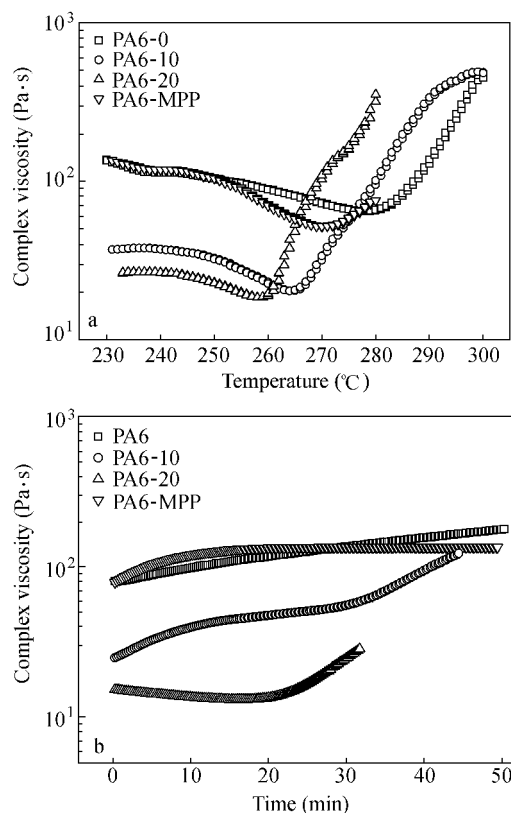


Fig. 5 Complex viscosity versus temperature and time for the different samples

别在加工温度下恒温 38 min 及 28 min 出现明显交联现象,黏度上升. 这说明 HPPEA 的添加促进了尼龙 6 在空气中高温下的内部交联结构形成,同时,该加工温度下交联点出现时间在半小时以上,可以满足加工要求.

2.5 阻燃尼龙 6 燃烧性能

表 3 为阻燃尼龙 6 的燃烧测试极限氧指数 (LOI) 以及 UL-94 等级,可以看出,纯尼龙 6 的

LOI 为 21.1,垂直燃烧测试有大量熔滴并能二次引燃脱脂棉. 在添加阻燃剂后,LOI 随阻燃剂含量增加而升高,阻燃剂体系添加量为 30 wt% 时,LOI 最高达到 29.2. 在添加量小于 20 wt% 时,阻燃等级仅为 UL-94 V-2 级,在阻燃剂添加量大于等于 20 wt% 时,阻燃性能达到 UL-94 V-0 级. 而单组分添加 MPP 为 20 wt% 时,熔滴能二次引燃脱脂棉,达不到 UL-94 V-0 级.

Table 3 The flame retardant behavior of the FR-PA6

Samples	UL-94						LOI
	t_1 (s)	t_2 (s)	$t_1 + t_2$ (s)	Melt dripping	Secondly ignite	Flame-retardant rating	
PA6-0	7.8	3.5	11.3	+++	YES	V-2	21.1
PA6-10	5.9	0.5	6.4	++	YES	V-2	25.1
PA6-15	6.4	2.1	8.5	++	YES	V-2	25.5
PA6-20	3.1	2.5	5.6	+	NO	V-0	27.3
PA6-25	5.8	1.5	7.3	+	NO	V-0	28.6
PA6-30	6.4	0.3	6.7	+	NO	V-0	29.2
PA6-MPP	4.5	0.4	4.9	+	YES	V-2	26.9

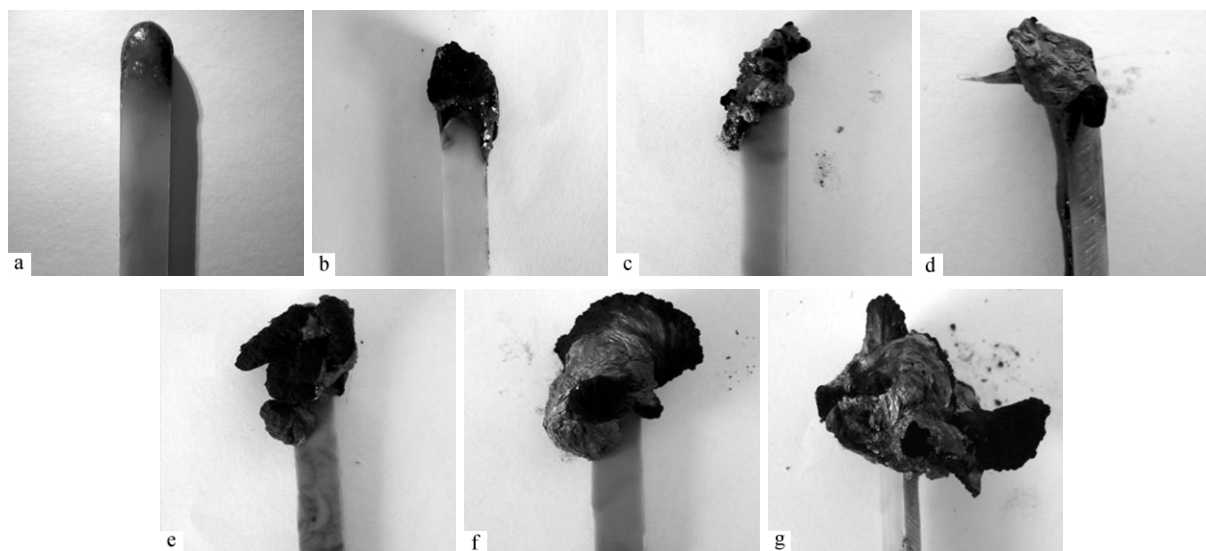


Fig. 6 Photographs of the samples after combustion

a) PA6-0; b) PA6-MPP; c) PA6-10; d) PA6-15; e) PA6-20; (f) PA6-25; g) PA6-30

图 6 为不同组分样条燃烧后炭层图,图 7 为炭层的 SEM 照片,分别研究燃烧后炭层的宏观及微观形貌,进一步来证实 HPPEA 的存在,对于形成交联致密炭层的促进作用. 从照片中可发现,纯尼龙 6 样条 (图 6a) 燃烧后表面基本无炭层包覆,单独添加 MPP (图 6b) 的样品,燃烧后样品表面有少量炭层包覆,但基本未出现膨胀,而添加了 HPPEA 后 (图 6c ~ 6g),膨胀现象明显,并且随着阻燃剂添加量的增加,膨胀炭层体积不断增大,对

内部基体形成包覆作用. 结合燃烧测试结果及之前成炭性能分析,说明燃烧过程中, MPP 与 HPPEA 产生协同作用,HPPEA 促使炭层致密,使气源产生的大量惰性气体,无法逃逸,而在材料表面产生阻隔区域,从而达到阻燃效果.

再由图 7 比较,发现单独添加 MPP 的样品,燃烧后炭层比较细碎,虽然局部出现了交联的网状结构,并且由于 MPP 分解产生气体,炭层出现较多泡孔,但无法形成连续致密的网状结构,因此

不能起到很好的阻隔作用. 而添加了 HPPEA/MPP 复配体系后, 炭层致密连续, 并且有蜂窝状结构出现, 该炭层结构对基体树脂具有很好的阻隔保护作用, 能阻隔可燃及助燃气体, 将产生的不可燃气体包覆在炭层内, 膨胀后形成隔热保护层,

起到阻燃效果. 综上所述, HPPEA 的添加, 在尼龙 6 基体降解前及降解过程中, 促进了交联作用, 并且在燃烧过程中, 加速了炭层形成和稳定, 从而与气源放出气体的速度相匹配, 形成多孔致密的炭层, 起到隔热隔氧的作用, 达到更好的阻燃效果.

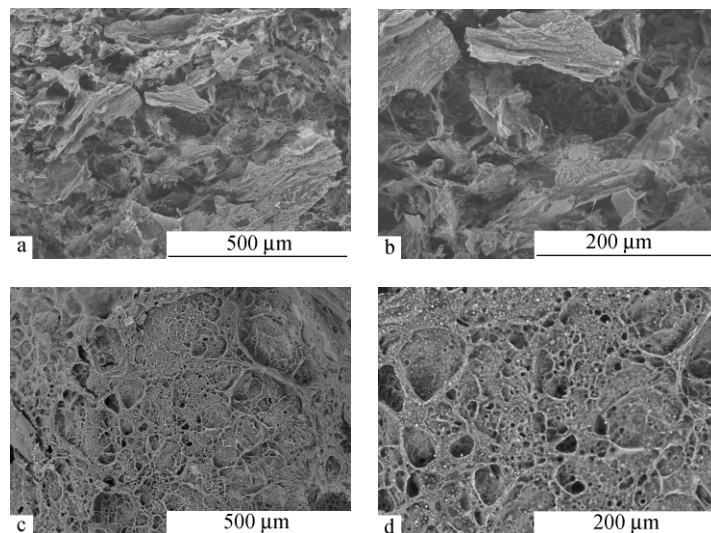


Fig. 7 SEM photographs for residues of samples

a, b) PA6-MPP; c, d) PA6-20

a) PA6-MPP $\times 200$; b) PA6-MPP $\times 500$; c) PA6-20 $\times 200$; d) PA6-20 $\times 500$

3 结论

制备了一种具有超支化结构的含磷阻燃剂 HPPEA, 将其与 MPP 复配用于阻燃尼龙 6, 测试了其热性能及阻燃性能, 并结合降解动力学、流变行为及炭层形貌研究, 探讨了 HPPEA 的添加对阻

燃尼龙 6 在降解前及降解过程中的成炭促进作用. 结果表明, HPPEA 的存在促使尼龙 6 在空气中的交联点提前, 延缓尼龙 6 的降解, 并促进高温下炭层稳定, 炭层多孔并致密, 起到较好的阻隔效果, 因而提高了尼龙 6 的阻燃性能.

REFERENCES

- 1 Ou Yuxiang (欧育湘), Li Jianjun (李建军). Flame Retardants: Property, Preparation and Application (阻燃剂——性能、制造及应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006. 235 ~ 285
- 2 Nie S B, Hu Y, Song L, He Q L, Yang D D, Chen H. Polym Adv Technol, 2008, 19(8): 1077 ~ 1083
- 3 Hu X P, Li Y L, Wang Y Z. Macromol Mater Eng, 2004, 289(2): 208 ~ 212
- 4 Wang Yuxuan (王宇旋), Jiang Hongwei (姜宏伟). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (4): 325 ~ 330
- 5 Wu Na (吴娜), Yang Rongjie (杨荣杰), Hao Jianwei (郝建薇), Liu Guosheng (刘国胜). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (12): 1205 ~ 1210
- 6 Peng H Q, Wang D Y, Zhou Q, Wang Y Z. Chinese J Polym Sci, 2008, 26(3): 299 ~ 309
- 7 Deng Y, Wang Y Z, Zong Z J, Liu X H, Du X H. Chinese J Polym Sci, 2008, 26(1): 111 ~ 116
- 8 Ban D M, Wang Y Z, Yang B, Zhao G M. Eur Polym J, 2004, 40(8): 1909 ~ 1913
- 9 Liang H B, Shi W F, Gong M. Polym Degrad Stabil, 2005, 90(1): 1 ~ 8
- 10 Huang Z G, Shi W F. Eur Polym J, 2007, 43(4): 1302 ~ 1312
- 11 Wang Q F, Shi W F. Polym Degrad Stabil, 2006, 91(6): 1289 ~ 1294
- 12 Fei G X, Liu Y, Wang Q. Polym Degrad Stabil, 2008, 93(7): 1351 ~ 1356
- 13 Levchik S V, Weil E D. J Fire Sci, 2006, 24(5): 345 ~ 364
- 14 Levchik S V, Bright D A, Alessio G R, Dashevsky S. J Vinyl Addit Technol, 2001, 7(2): 98 ~ 103

- 15 Holter D, Burgath A, Frey H. *Acta Polym*, 1997, 48(2): 30 ~ 35
16 Levchik S V, Weil ED. *Polym Int*, 2000, 49(10): 1033 ~ 1073
17 Lin C H, Wang C S. *Polymer*, 2001, 42(5): 1869 ~ 1878

PROMOTION EFFECT OF A HYPERBRANCHED POLYPHOSPHATE ESTER FLAME RETARDANT ON CHAR FORMATION OF POLYAMIDE 6

FANG Keyi¹, LI Juan¹, KE Chenhao¹, ZHU Qiliang¹, TAO Kang¹, YAN Qing¹, WANG Yuzhong²

(¹ Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Key Lab of Polymer Materials, Ningbo 315201)

(² Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A hyperbranched polyphosphate bisphenol-A ester flame retardant (HPPEA) was prepared by using phosphorus oxychloride and bisphenol-A. The structure and thermal stability of the product were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), nuclear magnetic resonance spectrometer (¹H-NMR, ³¹P-NMR) and thermogravimetric analysis (TGA). Branching degree of HPPEA determined by ³¹P-NMR spectrogram was about 51%. HPPEA combined with melamine pyrophosphate (MPP) was incorporated into polyamide 6 (PA6). The flame retardant and thermal properties of the flame retardant PA6 (FR-PA6) were studied through limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical burning and TGA tests. The results showed that the LOI for flame retardant PA6 was improved to 27.3 from 21.1 for PA6, and UL-94 V-0 rating was achieved with 20 wt% flame retardant. According to TGA results, the char yield of FR-PA6 at 600°C was also increased to 16.4 wt% in air atmosphere and 13.6 wt% in N₂. Combining with the study of kinetics of thermal degradation and complex viscosity of FR-PA6 samples, clearly synergistic effect existed between HPPEA and MPP, which improved cross linking and char forming of PA6. Furthermore, morphology of char residues of FR-PA6 samples was also investigated by SEM method. Honeycomb and compact char layer was found which effectively protects the internal structure, inhibits the heat transmission and reduces the fuel gas during combustion.

Keywords Hyperbranched, Polyphosphate bisphenol-A ester, Flame retardant, Polyamide 6, Char forming